
Pitié-Salpêtrière

Université Pierre-et-Marie-Curie

Faculté de Médecine Pierre-et-Marie-Curie

PCEM 1

Support de cours

CHIMIE GENERALE

CHAPITRE IV - SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE EQUILIBRES CHIMIQUES

Professeur Antoine GEDEON

Professeur Ariel de KOZAK

(mise à jour : 28/5/2007)

CHAPITRE IV
$2^{ème}$ principe de la thermodynamique – Equilibres chimiques

1. EVOLUTION D'UN SYSTEME ISOLE.

• Le premier principe - conservation de l'énergie.
- aucun renseignement sur le **SENS DE L'EVOLUTION** du système.

⇒ Nécessité d'introduire une **nouvelle fonction d'état appelée entropie S.**

• **Interprétation statistique de l'entropie :**

• Un état macroscopique défini par les variables (P, T, n) correspond à un très grand nombre d'états microscopiques ou microétats Ω dans chacun desquels les molécules ont des positions et des vitesses déterminées.

Un système isolé évolue vers l'état macroscopique qui réalise le plus grand nombre d'états microscopiques accessibles Ω **.**

• Relation de Boltzmann. L'entropie est proportionnelle au nombre d'états microscopiques Ω qui constituent un système : $S = k\, Ln\, \Omega$; k = *cte* de Boltzmann = $1{,}38.10^{-23}$ J.K^{-1}

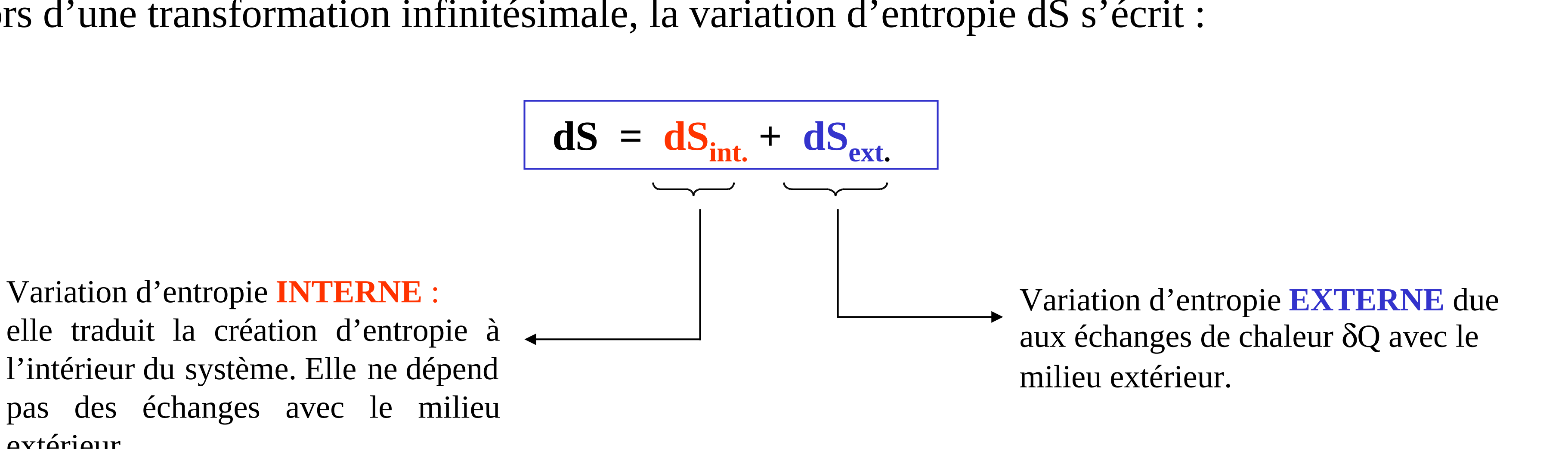
• L'entropie d'un système est alors une mesure du nombre d'états microscopiques dans lequel le système peut se trouver. On dit que **l'entropie est une mesure du désordre de la matière** :

désordre ↗ ⇒ S ↗ ⇒ ΔS > 0

2. SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE.

2.1. Enoncé.

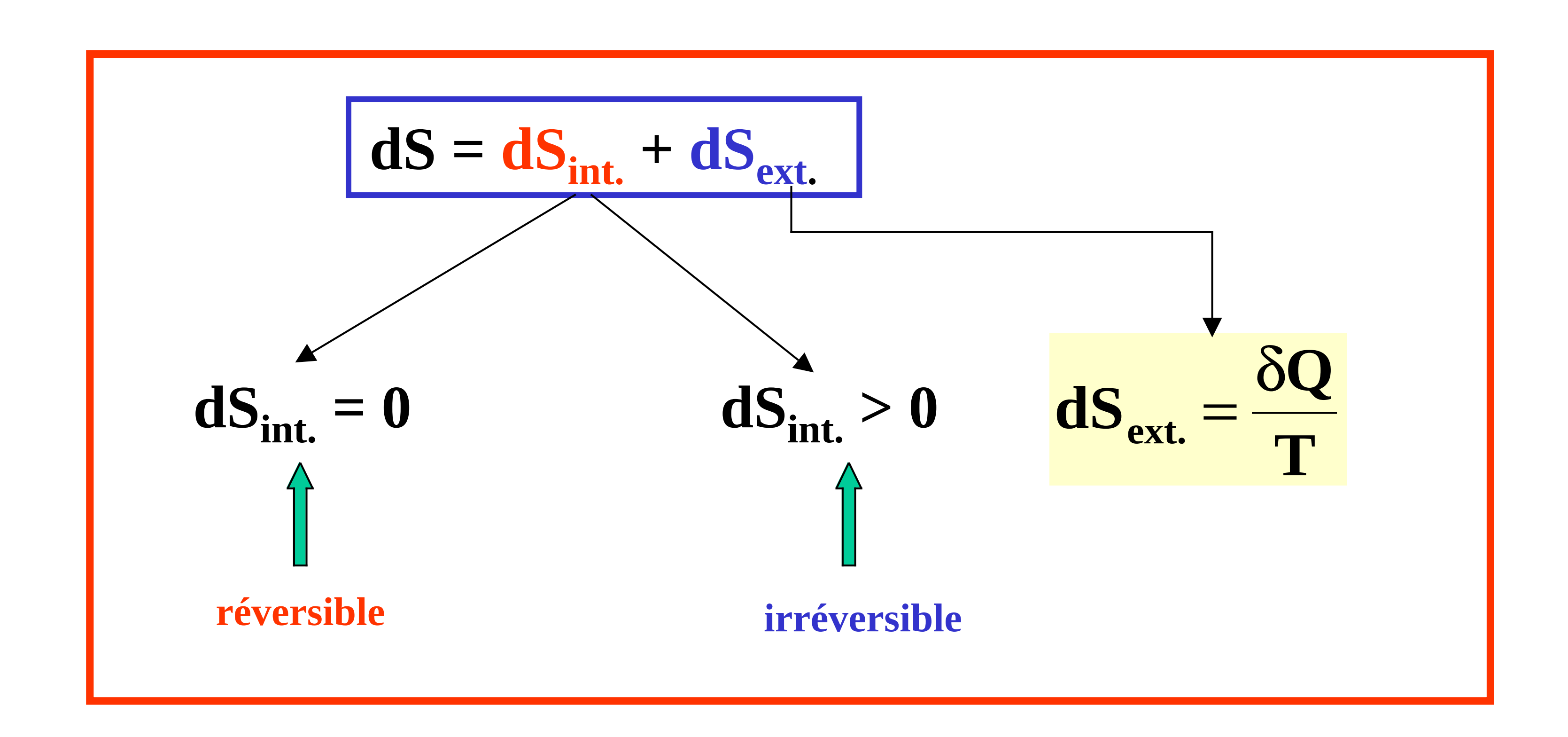
- Il existe une fonction d'état S appelée « entropie ».
- S est une fonction d'état extensive qui dépend de T et de P. Elle s'exprime en $J.mol^{-1}.K^{-1}$.
- Lors d'une transformation infinitésimale, la variation d'entropie dS s'écrit :



$dS_{int.}$: Lors d'une transformation **réversible** ⇒ le système est à tout instant en équilibre ⇒ **$dS_{int.} = 0$**
Lors d'une transformation **irréversible** ⇒ création d'entropie : **$S_{int.}$ ↗** ⇒ **$dS_{int.} > 0$**

$dS_{ext.}$: Lorsqu'un système subit une transformation au cours de laquelle il échange une quantité de chaleur δQ avec le milieu extérieur, à la température T :

$$dS_{ext.} = \frac{\delta Q}{T}$$



Transformation réversible → $dS = \frac{\delta Q}{T}$

Transformation irréversible → $dS > \frac{\delta Q}{T}$

2.2. Variation d'entropie ΔS :

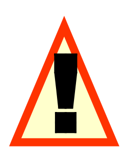
$$\mathbf{dS = dS_{int.} + dS_{ext.}} \quad \Rightarrow \quad dS = dS_{int.} + \frac{\delta Q}{T}$$

- Si le système évolue de façon **réversible** (**$dS_{int.} = 0$**) de l'état initial *i* à l'état final *f* :

$$\Delta S = \int_i^f dS = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

- Dans le cas d'une transformation **irréversible** ou spontanée à T **($dS_{int.} > 0$) :**

$$\mathbf{dS = dS_{ext.} + dS_{int.}}$$



$$dS = \frac{\delta Q_{irrév}}{T} + dS_{int.} > 0 \Rightarrow dS > \frac{\delta Q_{irrév}}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \int_i^f dS > \int_i^f \frac{\delta Q_{irrév}}{T}$$

- La variation d'entropie doit toujours être calculée en faisant évoluer le système de façon **réversible.**

- **SYSTEME ISOLE**

Système isolé $\Rightarrow \delta Q = 0$ ➡
- transformation réversible $\Rightarrow dS = 0$
- transformation irréversible $\Rightarrow dS > 0$

D'où l'énoncé du second principe : **L'entropie d'un système isolé ne peut que croître dans une transformation réelle donc irréversible.**

L'Univers = système + milieu extérieur
L'Univers est 1 système isolé



- transformation réversible : l'entropie de l'Univers reste constante
- transformation irréversible : l'entropie de l'Univers augmente

Dans un système **isolé**, un phénomène spontané s'accompagne toujours d'une augmentation du désordre et se poursuit jusqu'à l'équilibre où le désordre est maximum (entropie maximale).

3. EVALUATION DE LA VARIATION D'ENTROPIE DANS QUELQUES CAS SIMPLES.

La variation d'entropie d'un système qui évolue d'un état **i**nitial à un état **f**inal est déterminée à l'aide de la relation :

$$dS = \frac{\delta Q_{rév.}}{T} \qquad \Delta S = \int_i^f dS$$

Il faut donc toujours imaginer un chemin **réversible** pour la transformation considérée.

3.1. Variation de température d'un composé sans changement d'état.

Calcul de la variation d'entropie ΔS quand *n* moles d'une substance A de capacité calorifique molaire C_p sont chauffées lors d'une transformation réversible à pression constante de T_1 à T_2 :

$$\underset{T_1}{n\ A_{(x)}} \xrightarrow{\Delta S} \underset{T_2}{n\ A_{(x)}}$$

état physique

$$dS = \frac{\delta Q_{p(rév.)}}{T} = n\,C_p\,\frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = S_{final} - S_{initial} = \int_{T_1}^{T_2} dS = n\int_{T_1}^{T_2} C_p\,\frac{dT}{T}$$

- si C_p varie entre T_1 à T_2 on doit remplacer C_p par son expression $f(T)$ et intégrer la fonction résultante.

- si C_p est constante entre T_1 et T_2 $\Rightarrow$ $\Delta S = n\, C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n\, C_p \, Ln \frac{T_2}{T_1}$

• de la même façon, lors d'une variation de température d'une transformation réversible à **volume constant**, on a :

$$dS = \frac{\delta Q_{v(rév.)}}{T} = n \, \frac{C_v dT}{T}$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_v \frac{dT}{T} = n\, C_V \, Ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{si } C_v = \text{cte})$$

3.2. Expansion réversible isotherme (T = cte) d'un gaz parfait : $V_2 > V_1$.

Nous avons vu que pour une transformation isotherme, dU = 0 (loi de Joule), car l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. U est constante, mais ΔS augmente.

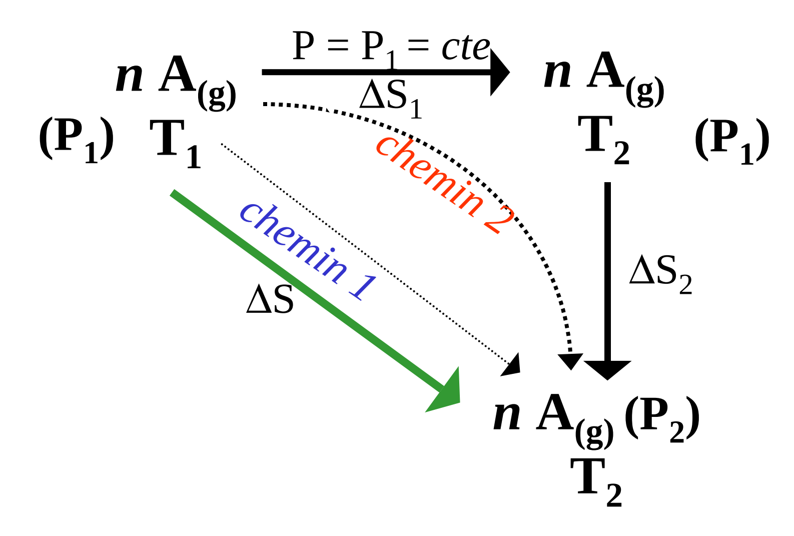
Pour calculer ΔS il faut connaître $\mathbf{Q_{rév.}}$. Comme $dU = Q_{rév.} + W = 0 \Rightarrow \mathbf{Q_{rév.} = - W}$

$$Q_{rév.} = n\, RT\, Ln \frac{V_2}{V_1} = n\, RT\, Ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{donc} \quad \boxed{\Delta S = \frac{Q_{rév.}}{T} = n\, R\, Ln \frac{V_2}{V_1} = n\, R\, Ln \frac{P_1}{P_2}}$$

3.3. Variation d'entropie d'un gaz parfait lors d'un changement de température et de pression.

$$\begin{array}{ccc} n\ A_{(g)} & \longrightarrow & n\ A_{(g)} \\ T_1 & & T_2 \\ P_1 & & P_2 \end{array}$$

On peut décomposer cette transformation en deux étapes de telle sorte qu'un seul paramètre varie à la fois :



ΔS étant une fonction d'état, on a : $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} + n\ R\ Ln \frac{P_1}{P_2} = n\ C_P\ Ln \frac{T_2}{T_1} + n\ R\ Ln \frac{P_1}{P_2}$$

3.4. Variation d'entropie lors d'un changement d'état.

Considérons l'équation bilan de la réaction de changement d'état physique (de l'état x à l'état y) :

$$n\,A_{(x)} \longrightarrow n\,A_{(y)}$$

Pendant toute la durée du changement d'état effectué de façon réversible, à pression constante, la température du système reste constante.

$$\Delta_r S = \Delta_{c.e.} S = \frac{\Delta_{c.e.} H}{T_{c.e.}}$$

(c.e. = changement d'état)

$\Delta_{c.e.}$**H** = enthalpie molaire de changement d'état ($\Delta_r H$) ou chaleur latente molaire du changement d'état à P = *cte*

$T_{c.e.}$ = température de transformation à laquelle les deux états sont **en équilibre.**

A l'état standard, on a :

$$\Delta_r S^0 = \Delta_{c.e.} S^0 = \frac{\Delta_{c.e.} H^0}{T_{c.e.}}$$

Changement d'état (c.e.)

Fusion :	fus. :	solide	$\Rightarrow$ liquide
Sublimation :	sub. :	solide	$\Rightarrow$ gaz
Vaporisation :	vap. :	liquide	$\Rightarrow$ gaz

4. ENTROPIE DES CORPS PURS à ZERO K : TROISIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE.

4.1. Troisième principe.

Enoncé : Au zéro absolu l'entropie des corps purs (parfaitement cristallisés) est nulle.

Au zéro absolu (T = 0 K) tous les constituants de n'importe quel système sont solides. Dans le cas d'un corps pur il ne lui correspond alors qu'un seul arrangement ou état microscopique (ordre parfait) :

$$\mathbf{\Omega = 1, \text{ donc } S_0 = \mathit{k} \text{ Ln } 1 = 0}$$

4.2. Entropie molaire absolue.

Le troisième principe permet d'attribuer une entropie absolue à tout corps pur porté à la température T. **A l'état standard, l'entropie molaire absolue est notée $S°_T$.**

4.3. Calcul de l'entropie molaire absolue d'un corps donné (ou entropie molaire standard S°).

$$\underbrace{A}_{\text{état initial}} \xrightarrow{\Delta_r S°} \underbrace{A}_{\text{état final}}$$

$T_{initiale}$ = 0 K T_{finale} = T

$$\Delta_r S° = S°_{final} - S°_{initial} = S°_T(A) - S°_0(A) = S°_T(A) - 0 = S°_T(A)$$

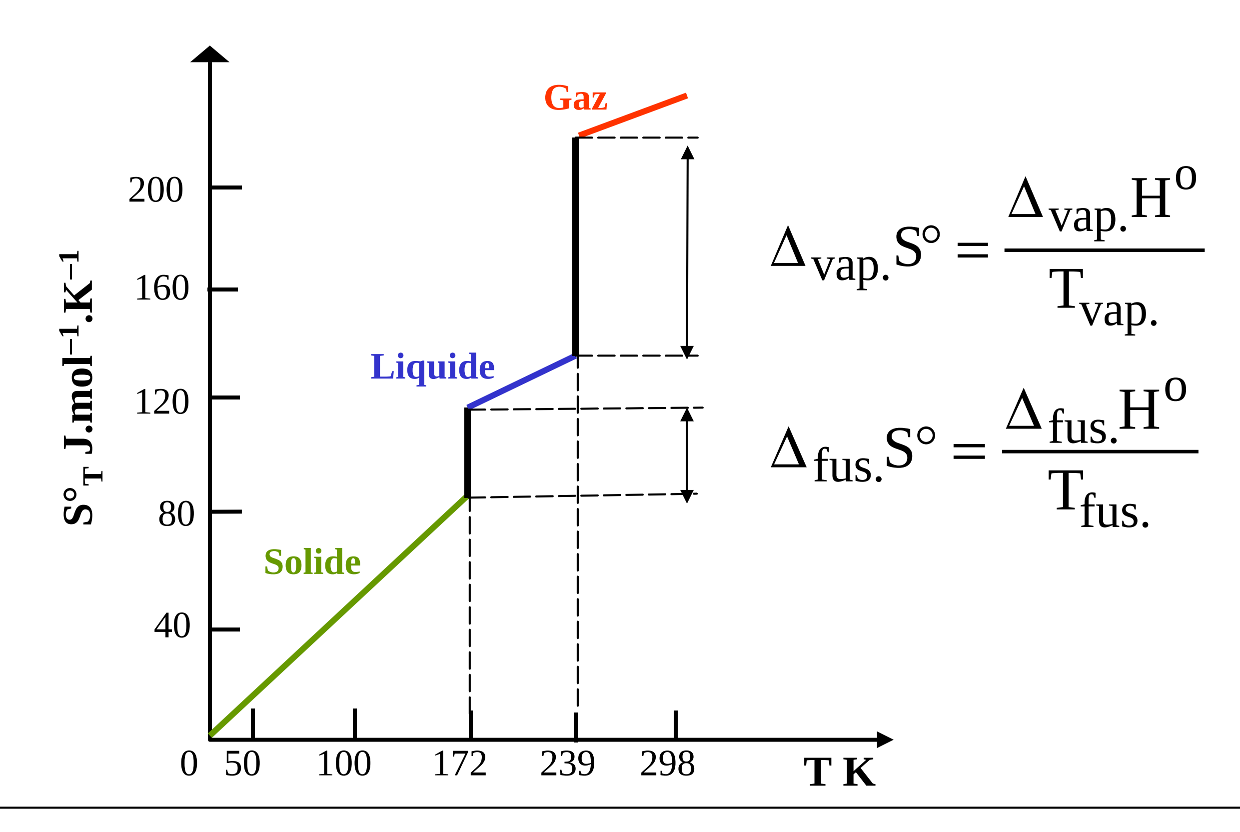
Entropie molaire absolue à la température T ($S°_T(A)$)

Entropie molaire absolue à zéro Kelvin (T = 0 K) ($S°_0(A)$)

Comment calculer $S°_T$ pour un composé pur ?

L'entropie absolue d'un composé pur A à la température T est la variation de son entropie entre zéro Kelvin et la température T.

Ex : Variation de l'entropie du dichlore (Cl_2) avec la température.



$$\Delta_{vap.}S° = \frac{\Delta_{vap.}H^o}{T_{vap.}}$$

$$\Delta_{fus.}S° = \frac{\Delta_{fus.}H^o}{T_{fus.}}$$

On remarque que $\Delta_{vap}S° > \Delta_{fus}S° \Longrightarrow$ l'augmentation du désordre, donc du nombre d'états microscopiques est plus importante lors de la vaporisation ($\Longrightarrow$ gaz) que lors de la fusion ($\Longrightarrow$ liq).

5. VARIATION D'ENTROPIE STANDARD D'UNE REACTION SE PRODUISANT à T = *cte* : Entropie standard de réaction.

5.1. Définition de $\Delta_r S°$:

$$\Delta_r S^0(T) = \left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

5.2. Calcul de $\Delta_r S$ à partir des entropies absolues.

L'entropie étant une fonction d'état, *la variation d'entropie qui accompagne une réaction chimique est égale à la somme des entropies absolues des produits, diminuée de la somme des entropies absolues des réactifs, entropies absolues calculées dans les conditions standard.*

Considérons la réaction : **a A + b B → c C + d D** sous 1 bar, à la température T.

$$\Delta_r S°_{(T)} = \sum_k \nu_k S_k^o(T)$$

$$\Delta_r S°_{(T)} = [c\ S°_T(C) + d\ S°_T(D)] - [a\ S°_T(A)] + b\ S°_T(B)]$$

$\Delta_r S°_T$ s'exprime en $J.mol^{-1}.K^{-1}$

Exemple : Déterminer l'expression permettant de calculer l'entropie standard molaire de formation de $HBr_{(g)}$: **$\Delta_r S°_{298} = \Delta_f S°_{298}$ d'une mole de HBr à 298 K.**

ici réaction de formation ⟶

Par définition l'entropie standard de formation d'un composé à la température T est la variation d'entropie standard accompagnant, à cette température, la formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments corps simples pris dans leur état standard.

$$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Br_{2(g)} \rightarrow HBr_{(g)}$$

à 298 K, sous P = 1 bar

$$\Delta_r S°_{298} = \Delta_f S°_{298} = S°_{298}(HBr) - \frac{1}{2}S°_{298}(H_2) - \frac{1}{2}S°_{298}(Br_2)$$

Entropie de la réaction de formation

$S°_{298}$: Entropies absolues à 298 K

5.3. Calcul de $\Delta_r S°$ à partir des entropies standard de formation.

$$\Delta_r S°_{(T)} = \sum_k \nu_k \Delta_f S^o_k(T)$$

$\Delta_f S°$ = entropie standard de formation

a A + b B → c C + d D (T = *cte*)

$$\Delta_r S°_T = [c\,\Delta_f S°_T(C) + d\,\Delta_f S°_T(D)] - [a\,\Delta_f °_T(A) + b\,\Delta_f S°_T(B)]$$

6. FONCTION ENTHALPIE LIBRE G.

6.1. Définition.

$\Delta S > 0$: processus spontané (irréversible)

$\Delta S = 0$: processus réversible

- La condition d'entropie maximale est un critère convenable pour l'équilibre d'un système **isolé**.

- Dans le cas d'un système non isolé :
  $\Rightarrow$ il faut considérer les variations d'entropie { du système / et du milieu extérieur

$\Rightarrow$ il faut trouver une nouvelle fonction d'état caractéristique du système selon 2 critères :

1) *critère d'entropie maximale* : le système évolue vers l'état ayant la plus grande probabilité statistique (nombre de microétats);
2) *critère d'énergie minimale* : le système évolue vers l'état de plus basse énergie (le plus stable).

$\Rightarrow$ Introduction de la fonction d'état G appelée **ENTHALPIE LIBRE : G = H – TS**

- A température constante : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

6.2. Conditions d'évolution d'un système.

Considérons un système qui évolue spontanément (**d'une façon irréversible**) d'un état initial vers un état final, à T = cte. On a vu que dans ce cas on a :

$$\mathbf{dS > \frac{\delta Q_{irrév.}}{T}}$$

$$\Rightarrow dS - \frac{\delta Q_{irrév}}{T} > 0 \;; \quad \text{soit} \quad TdS - \delta Q_{irrév} > 0$$

Pour une transformation finie entre l'état initial et l'état final (à T = cte et P = cte) on peut écrire :

$$\mathbf{T\Delta S - \Delta H > 0}$$

$$\Rightarrow \boxed{\underbrace{\mathbf{\Delta H - T\Delta S}}_{\mathbf{\Delta G}} \mathbf{< 0}}$$

Un système non isolé à T, P = cte, évolue **spontanément** dans le sens où $\Delta G < 0$ ($dG < 0$)

6.3. Enthalpie libre de réaction.

6.3.1. Définition :

$$\Delta_r G(T) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

C'est la dérivée partielle de l'enthalpie libre G du système par rapport à ξ (T et P = cte)

A l'état standard, on a : $$\Delta_r G^o(T) = \left(\frac{\partial G^o}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

Quelle différence y a-t-il entre l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G°$ et la variation d'enthalpie $\Delta G°$ entre deux états 1 et 2 ?

1. ΔG^o = variation de l'enthalpie libre standard entre 2 états du système (P = 1 bar, T = cte) : $\Delta G^o = G^o_2 - G^o_1$

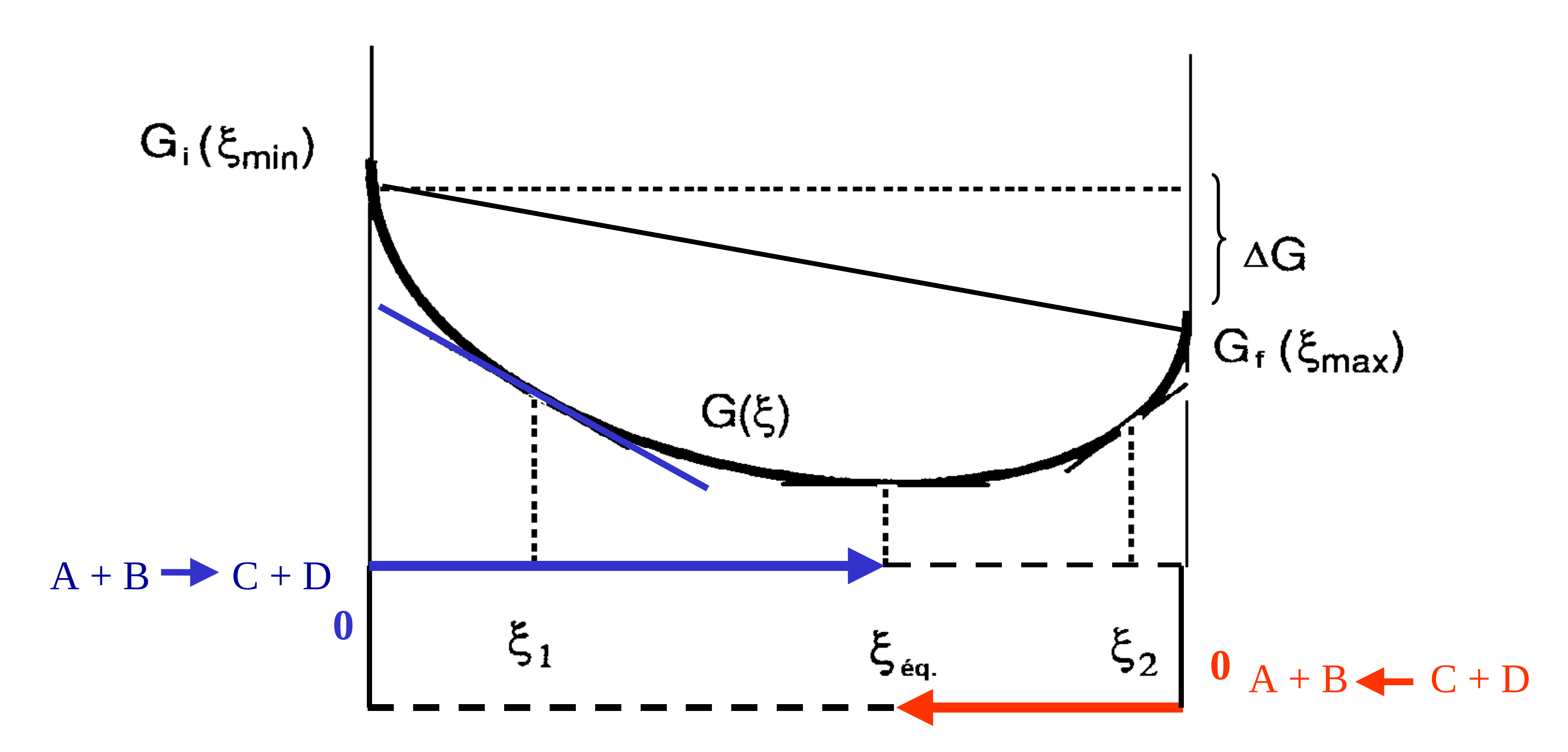
2. $\Delta_r G^o = \left(\frac{\partial G^o}{\partial \xi}\right)_{T,P}$

$$\Delta G^o = \left(\frac{\partial G^o}{\partial \xi}\right)_{T,P} .\xi = \Delta_r G^o .\xi$$

ΔG^o → **kJ**

$\Delta_r G^o$ → **kJ.mol^{-1}**

Courbe G = f(ξ)



Variation de G d'un mélange réactionnel quelconque de A, B, C et D susceptible de réagir selon :

$$a\,A + b\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$$

en fonction de l'avancement ξ de la réaction.

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ **= $\Delta_r G(\xi)$ est la pente de cette courbe au point ξ**

- Pour atteindre l'équilibre ($G_{éq}$ et $\xi_{éq}$) :
  - à partir des réactifs (sens 1)

<u>ou</u> - à partir des produits (sens –1)

la condition requise est qu'à tout instant (pour toute valeur de ξ) : $dG = \frac{\partial G}{\partial \xi} d\xi < 0$

- Pour savoir dans quel sens évolue la réaction, il suffit de connaître le signe de la dérivée de G par rapport à ξ**, qui est $\Delta_r G(\xi)$:**

$$\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \xi} = \Delta_r \mathbf{G}(\xi)$$

si $\Delta_r G > 0 \Rightarrow$ la réaction évolue dans le sens de $d\xi < 0 \Rightarrow$ sens –1
si $\Delta_r G < 0 \Rightarrow$ la réaction évolue dans le sens de $d\xi > 0 \Rightarrow$ sens 1
si $\Delta_r G = 0 \Rightarrow$ le système n'évolue pas $\Rightarrow$ équilibre

6.3.2. Variations infinitésimales de U et de H.

Considérons une transformation élémentaire réversible ($dS_{int} = 0$)

- $\mathbf{dS = dS_{int.} + dS_{ext.} = dS_{ext.} = \frac{\delta Q}{T}}$ d'où $\mathbf{\delta Q = TdS}$ **(1)**
- $\mathbf{U = W + Q \Rightarrow dU = \delta W + \delta Q \Rightarrow dU = \delta W + TdS = -PdV + TdS}$ **(2)**
- $\mathbf{H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV) \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP}$ **(3)**

En remplaçant dU par sa valeur (relation 2), la relation (3) devient :

$$\mathbf{dH = -PdV + TdS + PdV + VdP = VdP + TdS}$$

soit :

$$\boxed{\mathbf{dH = VdP + TdS}}$$

6.3.3. Calcul de l'enthalpie libre G d'un constituant gazeux.

$$G = H - TS \quad \Rightarrow \quad dG = dH - TdS - SdT = \underbrace{(VdP + TdS)}_{dH} - TdS - SdT$$

car on a vu que : $dH = VdP + TdS$

$\Rightarrow$ $dG = VdP - SdT$ à T = *cte* ; **dT = 0** $\Rightarrow$ $dG = VdP$

1 mole de gaz parfait $\Rightarrow$ **PV = 1 RT** $\Rightarrow$ $V = \dfrac{RT}{P}$

$$dG = VdP = RT\frac{dP}{P} \Rightarrow \int dG = RT\int \frac{dP}{P}$$

$G_T = RT \ Ln \ P + cte$

à $P_{réf.}$ = **P° = 1 bar** $\Rightarrow$ **G = G°** d'où ***cte*** **= G° – RT Ln P°**

d'où **G = RT Ln P + G°– RT Ln P° =** $G° + RT\,Ln\dfrac{P}{P°}$

$$G = G^o + RT\,Ln\frac{P}{P^o}$$

P° = 1 bar

6.3.4. Relation entre G et l'activité *a*.

a) Enthalpie libre d'un composé X.

$$G_{X(T)} = G°_{X(T)} + RT \, Ln \, a_X$$

$a_{(X)}$: **activité du constituant (X)**

Solide pur :	$a_{(X)} = 1$	
Liquide pur : (≃ *solvant*)	$a_{(X)} = 1$	
Solution :	$a_{(X)} = \dfrac{C_i}{C^o}$	← *concentration* ; ← *concentration de référence = 1 mol.L*$^{-1}$
Gaz parfait :	$a_{(X)} = \dfrac{P_i}{P^o}$	← *pression de référence = 1 bar*

b) Cas d’un mélange de plusieurs gaz A, B et C.

pression partielle du gaz A dans le mélange

$$G_{A(T)} = G^{o}_{A(T)} + RT\ Ln \frac{P_{(A)}}{P°}$$

état de référence : gaz A sous la pression P^0 = 1 bar

De même pour les gaz B et C, on a :

$$G_{B(T)} = G°_{B(T)} + RT\ Ln\ P_{(B)}$$

$$G_{C(T)} = G°_{C(T)} + RT\ Ln\ P_{(C)}$$

c) En solution :

$$G_{A(T)} = G°_{A(T)} + RT\ Ln \frac{C_{(A)}}{C°} = G°_{A(T)} + RT\ Ln\ C_{(A)}$$

C° = concentration de référence = 1 $mol.L^{-1}$

6.3.5. Calcul de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_{(T)}$.

Exemple 1 : réactants gazeux

$$A_{(g)} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} C_{(g)} \qquad \boxed{\Delta_r G_{(T)} = \Delta_r G°_{(T)} + RT \ Ln \ \frac{P_{(C)}}{P_{(A)}}} \qquad P^0 = 1 \, bar$$

- On suppose (à T donnée) que $G_f < G_i$

à la réaction A → C correspond : $\Delta G = G_f - G_i < 0$

Le signe de cet écart ΔG n'implique aucune conséquence sur la spontanéité de la réaction réelle : $A \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} C$ *(voir figure précédente page 18)*

Exemple 2 :

Soit la réaction chimique : a A + b B $\underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$ c C + d D

$$\Delta_r G_{(T)} = \Delta_r G^o_{(T)} + RT \, Ln\left(\frac{a_C^c . a_D^d}{a_B^b . a_A^a}\right) \Rightarrow = \Phi \textit{ quotient réactionnel}$$

$$\Phi = \frac{(\text{activité du produit C})^c \ (\text{activité du produit D})^d}{(\text{activité du réactif A})^a \ (\text{activité du réactif B})^b}$$

Il s'agit d'activités (concentrations et pressions) <u>hors équilibre</u> : conditions initiales ou à un temps t avant l'équilibre.

6.3.6. Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G°$ à T = cte.

Soit la réaction : $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

a) A partir de $\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$ à T = cte

$$G° = H° - TS°$$

$$\left(\frac{\partial G^o}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H^o}{\partial \xi}\right)_{T,P} - T\left(\frac{\partial S^o}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\Delta_r G°_{(T)} = \Delta_r H°_{(T)} - T\,\Delta_r S°_{(T)}}$$

b) A partir des enthalpies libres standard de formation $\Delta_f G°$ des réactants.

- **Enthalpie libre standard de formation : $\Delta_f G°_T$ d'une substance à la température T.**

L'enthalpie libre standard de formation d'une substance, à la température T, est égale à la variation d'enthalpie libre standard lors de la réaction de formation de cette substance à partir de ses éléments corps simples pris dans leur état standard à la température T (P = 1 bar).

On la calcule par : $\Delta_f G°_{(T)} = \Delta_f H°_{(T)} - T\Delta_f S°_{(T)}$

avec : $\Delta_f G°_T$ **(élément corps simple) = 0**

- **Calcul de $\Delta_r G°$ de la réaction :** **a A + b B → c C + d D** T = cte

$$\Delta_r G°_{(T)} = \sum_k \nu_k \Delta_f G^o_k(T)$$

d'où : $\Delta_r G°_{(T)} = [c\, \Delta_f G°_{(T)}(C) + d\, \Delta_f G°_{(T)}(D)] - [a\, \Delta_f G°_{(T)}(A) + b\, \Delta_f G°_{(T)}(B)]$

↑ $kJ.mol^{-1}$

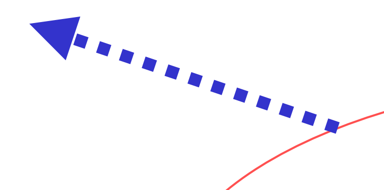
7. EQUILIBRES CHIMIQUES.

7.1. Loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage.

Considérons la réaction : $\mathbf{a\,A + b\,B \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} c\,C + d\,D}$

• Lorsque l'équilibre chimique est atteint : $\Delta_r G_{(T)} = 0$

• L'équilibre est défini par une grandeur thermodynamique appelée ***constante d'équilibre K*** donnée par la loi d'action de masse :



$$K_{(T)} = \frac{a^{c}_{éq.(C)} \cdot a^{d}_{éq.(D)}}{a^{a}_{éq.(A)} \cdot a^{b}_{éq.(B)}}$$

$\boldsymbol{a_{éq(X)}}$ **: activité du constituant (X) à l'équilibre**

Constante d'équilibre à la température T:

- K dépend uniquement de la température

- K est sans unités

Dans l'expression de K, il s'agit d'activités (concentrations et pressions)

à l'équilibre

K est aussi reliée à l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r G°_{(T)}$ par la relation :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^o}{RT}\right)$$

$$K_{(T)} = \frac{a^c_{éq.(C)} \cdot a^d_{éq.(D)}}{a^a_{éq.(A)} \cdot a^b_{éq.(B)}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^o}{RT}\right)$$

Activités à l'équilibre

$$\Delta_r G^0_{(T)} = - RT \, LnK$$

Exemples : **1)** $NO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons NO_{2(g)}$ $\quad K = \dfrac{a_{NO_2}}{a_{NO}.a_{O_2}^{1/2}}$

$$a_{NO_2} = \frac{P_{NO_2}}{P°} = \frac{P_{NO_2}}{1} = P_{NO_2} \qquad a_{NO} = \frac{P_{NO}}{P°} = P_{NO} \qquad a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P°} = P_{O_2} \qquad K = \frac{P_{NO_2}}{P_{NO}.P_{O_2}^{\ 1/2}}$$

2) $CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons 2\ CO_{(g)}$ $\quad K = \dfrac{a_{CO}^2}{a_{CO_2}.a_{C(solide)}}$ avec $[a_{(solide)} = 1]$

$$\Rightarrow \quad K = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}.\frac{1}{P^o}$$

Soit : $K = \dfrac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$

3) $Mg(OH)_{2(solide)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(aq)} + 2\,OH^-_{(aq)}$

$$K = \frac{a^1_{Mg^{2+}}.a^2_{OH^-}}{a_{(solide)}} = K = \frac{[Mg^{2+}][OH^-]^2}{1}(C°)^{-3} = [Mg^{2+}][OH^-]^2.(C°)^{-3} \text{ soit } K = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

(concentration de référence = 1 mol.L^{-1})

4) Dissolution de l'oxygène dans l'eau : $O_{2(g)} \rightleftharpoons O_{2(aq)}$

$$K = \frac{a_{O_{2(aq)}}}{a_{O_{2(g)}}} = \frac{\dfrac{[O_2]_{(aq)}}{C^o}}{\dfrac{P_{O_2}}{P^o}} = \frac{[O_2]_{(aq)}}{P_{O_2}}.\left(\frac{P^o}{C^o}\right) = \frac{[O_2]_{(aq)}}{P_{O_2}}$$

5) Dissociation de PCl_5

	$PCl_{5(g)} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$	$PCl_{3(g)}$ +	$Cl_{2(g)}$	n_{tot} (mol.)
Etat initial t = 0	$n_{i,0}$ mol.	0	0	$n_{i,0}$
Etat équilibre $t_{éq.}$	$(n_{i,0} - \xi_{éq})$ mol.	ξ	ξ	$n_{i,0} + \xi$
	$n_{i,0} - n_{i,0}\alpha$ $= n_{i,0}(1-\alpha)$	$n_{i,0}\alpha$	$n_{i,0}\alpha$	$n_{i,0}(1+\alpha)$

• $n_{tot(gaz)} = n_{i,0} - \xi + \xi + \xi = n_{i,0} + \xi = n_{i,0}(1 + \alpha)$

• α = taux ou coefficient de dissociation à l'équilibre de $PCl_{5(g)}$

$$\alpha = \frac{\xi_{éq}}{\xi_{max}} = \frac{\xi_{éq}}{n_{i,0}} = \frac{\text{nombre de moles dissociées de } PCl_5}{\text{nombre de moles de } PCl_5 \text{ à l'état initial}} \Rightarrow \xi_{éq} = n_{i,0}.\alpha$$

• τ = taux de conversion (cas de plusieurs réactifs)

$$\tau = \frac{\xi_{éq}}{\xi_{max}} = \frac{\xi_{éq}}{n_{i,0}}$$

• **Rendement de la réaction de dissociation de PCl_5 :** $\text{Rdt} = 100.\alpha = 100.\tau$

- **Expression de K en fonction de la fraction molaire χ et du coefficient de dissociation α**

$$PCl_{5(g)} \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \qquad \Delta_r H^o = 87{,}9\ kJ.mol^{-1}$$

$$K = \frac{a_{éq(PCl_3)} . a_{éq(Cl_2)}}{a_{éq(PCl_5)}} = \frac{P_{PCl_3} . P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} . (P^0)^{-1}$$ avec $P^{\circ} = 1$ bar

or $P_{(i)}$ = pression partielle d'un gaz *i* $= \frac{n_i(gaz)}{n_{tot}(gaz)} . P_{totale} = \chi . P_{tot}$

$$P_{PCl_5} = \frac{n_{i,0}(1-\alpha)}{n_{i,0}(1+\alpha)} . P_{tot}$$

$$P_{PCl_3} = P_{Cl_2} = \frac{n_{i,0}\alpha}{n_{i,0}(1+\alpha)} . P_{tot}$$

$$\text{d' où } K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)} . P_{tot}$$

7.2. Sens d'évolution d'une réaction :

$$\Delta_r G_{(T)} = RT \, Ln \, \frac{\Phi}{K}$$

Réactifs $\underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}}$ **Produits**

Réaction spontanée sens 1 $\Rightarrow \Delta_r G < 0 \Leftrightarrow \frac{\Phi}{K} < 1 \Leftrightarrow \Phi < K$

Réaction impossible sens 1 (spontanée sens -1) $\Rightarrow \Delta_r G > 0 \Leftrightarrow \frac{\Phi}{K} > 1 \Leftrightarrow \Phi > K$

Réaction à l'équilibre $\Rightarrow \Delta_r G = 0 \Leftrightarrow \Phi = K$

7.3. Loi de modération de LE CHÂTELIER.

Soit un système en équilibre. Lorsque l'on modifie un des facteurs de l'équilibre, le système évolue dans le sens qui tend à s'opposer à cette modification.

a) **Effet de la température.** Lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens où $\Delta_r H$ est positif (sens 1 pour l'équilibre de dissociation de $PCl_{5(g)}$ vu ci-dessus).

b) **Variation de la pression totale.** Lorsque la pression augmente, le système évolue dans le sens qui la fait baisser, donc dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz (sens −1 pour l'équilibre de dissociation de $PCl_{5(g)}$).

c) **Effet des variations de concentration (ou de pression partielle).** Le système évolue dans le sens qui consomme le réactant ajouté (sens 1 si on ajoute $PCl_{5(g)}$ dans l'équilibre précédent).

d) **Addition d'un gaz inerte (dilution du milieu).**

7.4. Influence de la température sur la constante d'équilibre (K_T) :

$$\Delta_r G° = \Delta_r H° - T\Delta_r S° = -RT \text{ Ln } K$$

$$-\frac{\Delta_r G°}{R\,T} = -\frac{\Delta_r H°}{R\,T} + \frac{\Delta_r S°}{R} = \text{ Ln } K$$

On suppose qu'à la température T, $\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$ sont constantes. D'où :

$$\frac{d}{dT}(\text{Ln } K) = \frac{\Delta_r H°}{R\,T^2}$$

$$d\,(\text{Ln } K) = \frac{\Delta_r H°}{RT^2}\,dT$$

Loi de Van t'Hoff

Par intégration on peut déterminer $K_{(T_2)}$ et sa relation avec $K_{(T_1)}$:

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d(\text{Ln}K) = \frac{\Delta_r H°}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^2} \Rightarrow \text{Ln } K_{(T_2)} - \text{Ln } K_{(T_1)} = \text{Ln}\frac{K_{(T_2)}}{K_{(T_1)}} = -\frac{\Delta_r H°}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

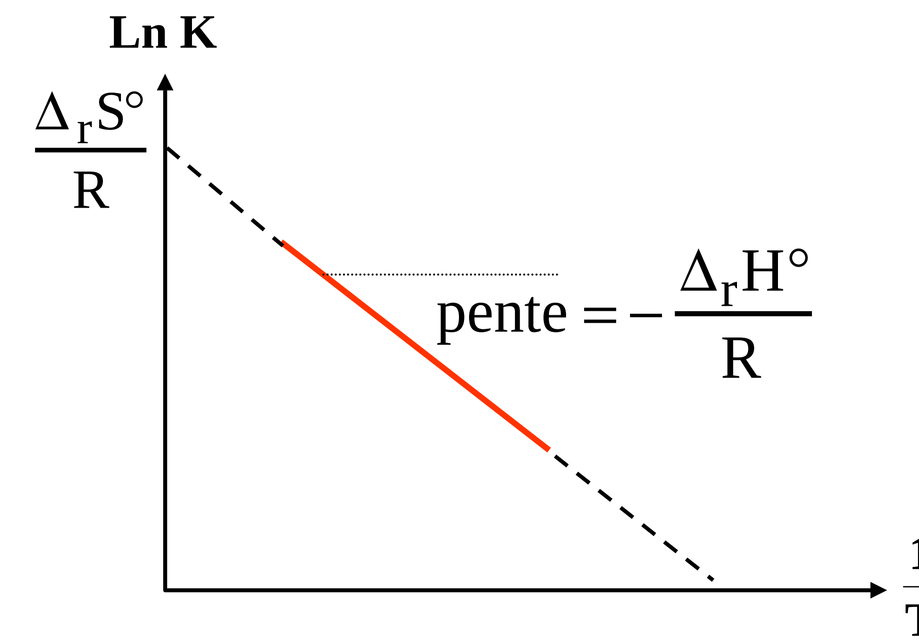
$$K_{(T_2)} = K_{(T_1)}.\exp\left(-\frac{\Delta_r H°}{R}\right)\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Attention : pour R = 8,31 J.K^{-1}.mol^{-1}: $\Delta_r H°$ en J.mol^{-1}

• **Représentation graphique :**

$$\text{Ln K} = -\frac{\Delta_r G°}{RT} = -\frac{\Delta_r H°}{RT} + \frac{\Delta_r S°}{R}$$

Si on trace Ln K en fonction de $\frac{1}{T}$ ➡ **droite** $\begin{cases} \text{pente} = -\dfrac{\Delta_r H°}{R} \\ \text{ordonnée à l'origine} = \dfrac{\Delta_r S°}{R} \end{cases}$



Deux cas : $\Delta_r H^o > 0$
Ln K (donc K) diminue quand 1/T augmente, donc quand T diminue (cf figure ci-contre).

$\Delta_r H^o < 0$
Ln K (donc K) augmente quand 1/T augmente, donc quand T diminue.